

明 細 書

IA P20 Rec'd PCT/PTO 07 MAR 2006

燃料電池用セパレータ

技術分野

本発明は燃料電池用セパレータに係り、詳しくは単電池を複数積層して構成する燃料電池において隣接する単電池間に設けられ、電極との間で燃料ガス流路及び酸化ガス流路を形成すると共に燃料ガスと酸化ガスとを隔てる燃料電池用セパレータであって、特に成形性、強度、耐食性に優れた燃料電池用セパレータに関する。

背景技術

燃料電池、特に固体高分子型燃料電池を構成するセパレータは、固体電解質膜を両側から挟持する各電極に接触して配置されて、該電極との間に燃料ガス、酸化剤ガス等の供給ガス流路を形成するため、セパレータの電極に対向する面にはガス流路を形成するための多数の突起部、溝部等が形成される。

また、燃料電池の単電池の起電力は、1 V以下と低く、通常、複数個の単電池をセパレータを介して積層して構成される。そのため、セパレータは、電極と接触して電流を導出する役割を果たすため、集電性能に優れたものが要求される。

従来、一般に燃料電池用セパレータとしては、基材として強度、導電性に優れた緻密カーボングラファイト、またはステンレス鋼 (S U S)、チタン、アルミニウム等の金属材料で構成されている。

しかし、緻密カーボングラファイトにて構成されるセパレータは、電気伝導性が高く、かつ長期間の使用によっても高い集電性能が維持されるが、非常に脆い材料であることからセパレータの表面に多数の突起部や溝部を形成すべく切削加工等の機械加工を施すことは容易ではなく量産が困難であるという問題がある。

一方、上記金属材料にて構成されるセパレータにおいては、緻密カーボングラファイトに比較して強度、延性に優れていることからガス流路を形成するための多数の突起部、溝部等の形成はプレス加工が可能であって量産も容易であるという利点がある。しかし、比較的低温で動作する固体高分子型燃料電池であっても、70～90℃の温度における飽和に近い水蒸気にさらされるため、金属材料を

用いたセパレータでは、その表面に腐食による酸化膜が生成され易く、その結果、生成された酸化膜と電極との接触抵抗が大きくなり、セパレータの集電性能が低下する問題がある。

そこで、セパレータの構成材料として加工性に優れた金属材料の表面に、耐食性に優れた金等の貴金属材料をコーティングした材料が検討されている。しかしながら、このような材料は極めて高価なために汎用性に欠けるという問題がある。

これらの問題を解決するために、本出願人は、金属基板の表面に導電性フィラーを混合した樹脂層を設けたセパレータを開示した（特開2002-15750号公報）。このセパレータでは、電気伝導性が高く、集電性能に優れていると同時に、成形性、強度および耐食性に優れている。

発明の開示

本発明は、さらに性能を向上させるためになされたものであり、集電性能と成形性、強度および耐食性の両方を満足する燃料電池、特に固体高分子電解質型燃料電池用のセパレータを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

本発明は、以下の事項に関するものである。

1. 金属基板の少なくとも片面に、樹脂と導電性充填剤を混合した樹脂導電層を設けた燃料電池用セパレータであって、
前記樹脂導電層が、

(a) 体積抵抗値が $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の第1の樹脂層と、

(b) 樹脂導電層の表面を構成し且つ体積抵抗値が前記第1の樹脂層よりも小さい第2の樹脂層および前記金属基板との界面に設けられ且つ体積抵抗値が前記第1の樹脂層よりも小さい第3の樹脂層のうち少なくとも一つの樹脂層とを有することを特徴とする燃料電池用セパレータ。

2. 前記第2の樹脂層および第3の樹脂層は、それぞれ樹脂層中の導電性充填剤の体積含有率が、前記第1の樹脂層中の導電性充填剤の体積含有率より大きいことを特徴とする上記1記載の燃料電池用セパレータ。

3. 前記第2の樹脂層および第3の樹脂層は、それぞれ体積抵抗値が0.

5 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする上記1または2記載の燃料電池用セパレータ。

4. 前記第1の樹脂層は、導電性充填剤を5～40体積%含有し、前記第2の樹脂層および第3の樹脂層は、それぞれ導電性充填剤を20～90体積%含有することを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

5. 前記第1の樹脂層は、導電性充填剤を8～15体積%含有することを特徴とする上記4記載の燃料電池用セパレータ。

6. 前記金属基板の材料がステンレス鋼、チタン、アルミニウム、銅、ニッケルおよび鋼からなる群より選ばれることを特徴とする上記1～5のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

7. 前記金属基板は、表面にニッケル、スズ、銅、チタン、金、白金、銀およびパラジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属からなるめっき層を有することを特徴とする上記6記載の燃料電池用セパレータ。

8. 前記金属基板は、表面が粗面化されていることを特徴とする上記6記載の燃料電池用セパレータ。

9. 前記導電性充填剤が、炭素系材料、金属炭化物、金属酸化物、金属窒化物および金属からなる群より選ばれることを特徴とする上記1～8のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

10. 前記導電性充填剤が、カーボンブラックおよび微細な炭素繊維からなる群より選ばれることを特徴とする上記9記載の燃料電池用セパレータ。

11. 前記第2の樹脂層および第3の樹脂層のそれぞれの樹脂層に含まれる導電性充填剤は、前記の微細な炭素繊維を含むことを特徴とする上記1～8のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

12. 前記の微細な炭素繊維は、繊維径が0.001～0.5 μm であり繊維長が1～100 μm であることを特徴とする上記11記載の燃料電池用セパレータ。

13. 前記第1の樹脂層に含まれる導電性充填剤は、カーボンブラックを含むことを特徴とする上記9記載の燃料電池用セパレータ。

14. 前記樹脂がフッ素樹脂、フッ素ゴム、ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィンエラストマーからなる群より選ばれることを特徴とする上記1～13

のいずれかに記載の燃料電池セパレータ。

15. 前記第1の樹脂層は厚さが $5 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲であり、前記第2の樹脂層および第3の樹脂層は、それぞれの厚さが $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする上記1～14のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

16. 前記樹脂導電層が、前記第1の樹脂層および前記第2の樹脂層を有することを特徴とする上記1～15のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

17. 前記樹脂導電層が、前記第1の樹脂層および前記第3の樹脂層を有することを特徴とする上記1～15記載の燃料電池用セパレータ。

18. 前記樹脂導電層が、前記第1の樹脂層、第2の樹脂層および前記第3の樹脂層を有することを特徴とする上記1～15記載の燃料電池用セパレータ。

19. 上記1～18のいずれかに記載の燃料電池用セパレータを製造する方法であって、

金属基板の少なくとも片面に、樹脂と導電性充填剤を混合した樹脂導電層を積層する工程と、

樹脂導電層を積層した基板をプレス加工によりガス流路となる突起部および溝部を形成する工程と

を有する燃料電池用セパレータの製造方法。

20. プレス加工により突起部および溝部を形成する工程の後に、加熱アニール工程を有する上記19記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

21. 上記1～18のいずれかに記載の燃料電池用セパレータを製造する方法であって、

金属基板の少なくとも片面に、樹脂と導電性充填剤を混合した樹脂導電層を積層する工程と、

前記樹脂導電層が積層された金属基板の最表面を保護フィルムで被覆する工程と、

保護フィルムで被覆された基板をプレス加工によりガス流路となる突起部および溝部を形成する工程と、

突起部および溝部が形成された基板から保護フィルムを剥離する工程とを有する燃料電池用セパレータの製造方法。

22. プレス加工により突起部および溝部を形成する工程の後に、加熱アニール工程を有する上記21記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

23. 突起部および溝部が形成された基板から保護フィルムを剥離する工程の後に、加熱アニール工程を有する上記22記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

24. 前記保護フィルムの引張破断伸びが縦横方向共に150%以上であることを特徴とする上記21～23のいずれかに記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

25. 前記保護フィルムの厚みが5～100 μ mであることを特徴とする上記21～24のいずれかに記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

図面の簡単な説明

図1は、燃料電池のセパレータ付近を模式的に示す図である。

図2は、本発明のセパレータの層構造の1例を示す図である。

図3は、本発明のセパレータの層構造の1例を示す図である。

図4は、面積抵抗の測定方法を示す図である。

図5は、見かけの面圧と面積抵抗値の関係を示すグラフである。

符号の説明

1a、1b 単電池

2a、2b 固体高分子電解質膜

3a、3b 電極

4a、4b ガス流路

10 セパレータ

11 金属基板

12 樹脂導電層

13 第1の樹脂層

14 第2の樹脂層

15 第3の樹脂層

21 真鍮製電極

22 カーボンペーパー

23 セパレータ

発明を実施するための最良の形態

図1は、多数の単電池を積層した積層型燃料電池のセパレータ付近を拡大した模式図である。単電池1a、単電池1bはそれぞれ、固体高分子電解質膜2a、2b、それを挟持する電極3a、3bを有し、単電池1aおよび単電池1bの間がセパレータ10で隔てられていると同時に、電極3aに接して単電池1a側でガス流路4aを形成し、また電極3bに接して単電池1b側でガス流路4bを形成している。この形態のセパレータ10は、金属基板11の両面に樹脂導電層12を設けたものであり、電極3aおよび電極3bの両方に接していることから、単電池1aと単電池1bを直列に接続している。

この例では、金属基板の両面に樹脂導電層を設けた例であるが、セパレータは終端の単電池に用いられる場合などでは、金属基板の片面にのみ樹脂導電層が設けられる場合もあるので、以下の図面では、金属基板の片面の層構造のみを示す。

本発明の樹脂導電層は、前述のとおり(a)体積抵抗値が $1.0\Omega\cdot\text{cm}$ 以下の第1の樹脂層と、(b)樹脂導電層の表面を構成し且つ体積抵抗値が前記第1の樹脂層よりも小さい第2の樹脂層および前記金属基板との界面に設けられ且つ体積抵抗値が前記第1の樹脂層よりも小さい第3の樹脂層のうち少なくとも一つの樹脂層とを有する。

図2に、セパレータの層構造の1例を示す。この形態では、金属基板11の表面に設けられた樹脂導電層12が、第1の樹脂層13と第2の樹脂層14の2層からなる。樹脂導電層の表面層を形成している第2の樹脂層は、第1の樹脂層よりも小さい体積抵抗値を有している。本発明では、表面層を構成する第2の樹脂層が導電性に優れることから、図1に示したように電極3a、3bとの接触面の抵抗を小さくすることができる。一方、金属基板側に設けられた第1の樹脂層は、体積抵抗値が $1.0\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であるので、十分な導電性を保ちながらも第2の樹脂層ほどの導電性は要求されない。従って、第1の樹脂層については、例えば樹脂成分を増加させることなどにより、成形性・賦形性、強度および耐食性を重視して層を構成することができる。即ち、本発明では、第1の樹脂と第2の

樹脂との間で体積抵抗値を変え、樹脂導電層の機能を第1の樹脂層、第2の樹脂層に分担させることで、集電性能と、プレス加工での成形性、強度および耐食性の両方を満足させることができるのである。

また、図3に、セパレータの異なる層構造の1例を示す。この例は、第1の樹脂層13と金属基板11の間に、さらに第3の樹脂層15を設けた構造である。第3の樹脂層は、第1の樹脂層よりも小さい体積抵抗値を有しており、金属基板と樹脂導電層の間の接触抵抗を低減できる。即ち、この形態では、第3の樹脂層により金属基板と樹脂導電層の界面の接触抵抗の低減を図り、また第2の樹脂層により電極との接触抵抗の低減を図り、その一方で第1の樹脂層を成形性・賦形性、強度および耐食性を重視した層構成とすることで、集電性能と成形性、強度および耐食性の両方を満足するセパレータを得ることができる。

第3の樹脂層の体積抵抗値は、第2の樹脂層の体積抵抗値と等しくても、異なってもどちらでも構わない。

その他のセパレータの形態としては、第1の樹脂層に加えて、金属基板との間に第3の樹脂層15を設けた構造、即ち図3の形態において第2の樹脂層を設けない形態が挙げられる。この形態によれば、第3の樹脂層により金属基板と樹脂導電層の界面の接触抵抗の低減を図ることができる。

以上挙げた3つの形態の中で、第1の樹脂層と共に、第2の樹脂層および第3の樹脂層の両方を有するものが、接触抵抗を低減する観点から最も好ましいものである。

次に、各層の材料を示しながらさらに詳細に説明する。

本発明のセパレータで使用する金属基板としては、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、銅、ニッケル、鋼からなる薄板が好適に使用できる。厚みは0.03mm~1.5mmの範囲が望ましく、特に0.1~0.3mmの範囲が望ましい。

金属基板表面はそのままでもよいし、また種々の目的で、表面処理または表面層を設けることもできる。例えば、樹脂導電層との接着性を改善するためには、金属基板表面をシランカップリング剤等でプライマー処理することができる。

しかし、プライマー層および／または接着剤層を介することにより、金属基板と樹脂導電層の接触抵抗の増大が問題となる場合には、そのような層を設けるこ

となく直接に金属基板と樹脂導電層とを接着することも好ましい。また、金属基板表面が粗面化されていることも、金属基板と樹脂導電層との接着性が向上するので好ましく、金属基板と樹脂導電層が直接接着されているときは粗面化されていることが特に好ましい。粗面化の程度は、中心線平均粗さ R_a が $0.05 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ が好ましい。粗面の程度が小さ過ぎると、樹脂導電層との接着が不十分になり、一方凹凸差の大きな微細な粗面を形成するのは長時間を要し生産性に劣るからである。粗面化するには、エッチング方法を用いることができる。例えば、研磨剤を用いる機械エッチング、化学薬品を用いる化学エッチング、電気エネルギーを用いた陽極溶解を利用する電解エッチング等から、金属基板の種類にあわせて適宜決めることが好ましい。

また本発明では、金属基板の表面にめっき層を設けることも好ましい。金属の種類によっては表面に酸化膜が形成され、接触抵抗が大きくなる場合があるので、酸化膜が形成されにくい金属のめっき層を基板表面に形成することにより、金属基板と樹脂導電層との接触抵抗を小さくすることができる。めっき層を構成する金属としては、ニッケル、スズ、銅、チタン、金、白金、銀およびパラジウム等が好ましい。特に好ましくは、ニッケル、スズ、銅およびチタンである。また、このようなめっき層を設けることが好ましい金属基板材料としては、ステンレス鋼、アルミニウムおよび鋼が挙げられる。

樹脂導電層に混合される樹脂は、耐薬品性からフッ素樹脂、フッ素ゴム、ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィンエラストマーが好ましい。フッ素樹脂およびフッ素ゴムとしては、具体的には、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、PFA（テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、FEP（テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体）、EPE（テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）、ETFE（テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体）、PCTFE（ポリクロロトリフルオロエチレン）、ECTFE（クロロトリフルオロエチレンーエチレン共重合体）、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、PVF（ポリビニルフルオライド）、THV（テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレンーフッ化ビニリデン共重合体）、VDF-HFP（フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体）、TFE-P（フッ化ビニリデ

ン-プロピレン共重合体)、含フッ素シリコン系ゴム、含フッ素ビニルエーテル系ゴム、含フッ素フォスファゼン系ゴム、および含フッ素熱可塑性エラストマーを挙げることができる。これらのフッ素樹脂またはフッ素ゴムは単独で、または2種以上を混合して使用することができる。

特に、成形性の点からフッ化ビニリデンを含むPVDF、THV、VDF-HFP及びTFEPが好ましい。

ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィンエラストマーの具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリ4-メチルー1-ペンテン、ポリヘキセン、ポリオクテン、水素添加スチレンブタジエンゴム、EPDM、EPM、EBMを挙げることができる。これらの中から1種類または2種以上を混合して使用することができる。

これらの樹脂の中では、耐熱性、成形性の点から特にポリエチレン、ポリプロピレン、EPDMが好ましい。

また、導電性充填剤は、導電性が高く、耐腐食性に優れるものが好ましく、例えば、炭素系材料、金属炭化物、金属酸化物、金属窒化物および金属等の導電性材料の粉末または繊維の中から使用環境に合わせて用いることができる。

炭素系材料としては、粉末状のものとして、黒鉛（人造黒鉛、天然黒鉛）、カーボンブラック、膨張黒鉛が挙げられ、繊維状のものとしては微細な炭素繊維および炭素繊維を挙げることができる。尚、微細な炭素繊維は、繊維径が0.001~0.5 μ m、好ましくは0.003~0.2 μ mであり、繊維長が1~100 μ m、好ましくは1~30 μ mが導電性の点から好ましい。微細な炭素繊維には、所謂カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーが含まれる。カーボンナノチューブとしては、炭素のチューブ構造が単一チューブであるシングル型、チューブ構造が二重のチューブであるダブル型、およびチューブ構造が三重以上となっているマルチ型構造を含み、さらに、チューブの一方の端が閉じて他方の端が開いているナノホーン型、一方の端の開口が他方の端の開口よりも大きいカップ型等の形態をも含む。

金属炭化物としては、炭化タングステン、炭化ケイ素、炭化タンタル、炭化チタン、炭化ニオブ、炭化モリブデン、炭化バナジウム、炭化クロムおよび炭化ハフニウム等の粉末を挙げることができる。この中でも、炭化タングステン、炭化

チタン、炭化ニオブ、炭化クロム等の粉末および繊維が好ましい。

金属酸化物としては、酸化チタン、酸化ルテニウム、酸化インジウム、酸化スズおよび酸化亜鉛等の粉末を挙げることができる。この中でも、酸化スズ、酸化インジウム等の粉末および繊維が好ましい。

金属窒化物としては、窒化クロム、窒化アルミニウム、窒化モリブデン、窒化ジルコニウム、窒化タンタル、窒化チタン、窒化ガリウム、窒化ニオブ、窒化バナジウムおよび窒化ホウ素等の粉末および繊維を挙げることができる。この中でも、窒化クロム、窒化モリブデンが好ましい。

金属としては、粉末状のものとしてチタン、ニッケル、スズ、銅、アルミニウム、亜鉛、銀、タンタルおよびニオブ等の粉末が挙げられ、繊維としては鉄繊維、銅繊維およびステンレス繊維等を挙げることができる。

導電性充填剤は1種類だけを用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。例えば、カーボンナノチューブおよび／またはカーボンナノファイバーとその他の炭素系材料とを混合して用いることができる。

以上の導電性充填剤の中でも、特に導電性が高く、70～90℃の温度で飽和に近い水蒸気にさらされても安定で、抵抗の変化の少ないものが好ましく、特に炭素系材料が好ましい。具体的には、特にカーボンブラックおよび微細な炭素繊維のどちらか一方またはその両方の混合物が好ましい。

導電性充填剤は、粉末の場合は、通常、重量平均粒径（レーザー散乱による測定）が20 μm 以下、好ましくは15 μm 以下、特に好ましくは10 μm 以下であり、通常0.01 μm 以上、好ましくは0.03 μm 以上である。また、繊維状の場合は、微細な炭素繊維については前述の通りであり、その他の材料の繊維のときは、繊維径が50 μm 以下、好ましくは20 μm 以下であり、通常1 μm 以上、好ましくは5 μm 以上であり、繊維長が1～10,000 μm 、好ましくは5～1,000 μm が導電性の点から好ましい。

本発明の樹脂導電層は、上述の樹脂と導電性充填剤を混合したものであり、その際に、金属基板表面に接する第1の樹脂層の体積抵抗値が、1.0 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下（JIS K 7194による）になるように適宜配合すればよく、第2の樹脂層および第3の樹脂層の体積抵抗値に関しては、第1の樹脂層より体積低効率が小さくなるように適宜配合すればよい。第2の樹脂層および第3の樹脂層の体

積抵抗値は、好ましくは $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、特に $0.3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である。第1～第3の樹脂層の体積抵抗値を極端に小さくすることは実際上限度があり、通常は、 $0.0001 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、例えば $0.001 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、典型的には $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上程度である。

本発明の一態様では、第2の樹脂層および第3の樹脂層（それぞれ存在する場合）は、それぞれその層中の導電性充填剤の体積含有率が、第1の樹脂層中の導電性充填剤の体積含有率より大きくなるように層を構成する。具体的には、第1の樹脂層中の導電性充填剤の含有量を5～40体積%（ここで、体積%は、樹脂層全体の体積に対する充填剤の体積割合である。以下、同じ。）とし、第2の樹脂層および第3の樹脂層中の導電性充填剤の含有量を20～90体積%の範囲で、導電性充填剤の体積含有率が、第2および第3の樹脂層中で、第1の樹脂層中より大きくなるようにすることが好ましい。さらに好ましくは、第1の樹脂層中の含有量は8～15体積%であり、一方第2および第3の樹脂中の含有量は20～90体積%である。これらの含有量は、導電性充填剤の種類等を勘案して、体積抵抗値が少なくとも $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下となると共に、成形の容易さも勘案して最適に選ぶことが好ましい。

また、第2の樹脂層と第3の樹脂層を両方ともに設ける場合には、導電性充填剤の種類、量を適宜変更し、第2および第3の樹脂層で同一としても、異なるようにしてもよい。

好ましい形態では、第1の樹脂層に含有される導電性充填剤がカーボンブラックであって、第2の樹脂層および第3の樹脂層（それぞれ存在する場合）に含有される導電性充填剤が微細な炭素繊維である。従って、特に好ましい形態では、第2の樹脂層および第3の樹脂層が共に存在し、それぞれに含有される導電性充填剤が微細な炭素繊維であって、第1の樹脂層に含有される導電性充填剤がカーボンブラックである場合である。

各樹脂層の厚さに関しては、まず、第1の樹脂層の厚さは、通常 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 150 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ である。第2の樹脂層および第3の樹脂の厚さは、通常 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

樹脂導電層全体の厚さは、薄すぎると、金属基板への耐食効果が少なく、厚す

ぎるとセパレータが厚くなりスタックされた燃料電池が大きくなるので、導電性および成形性、強度等を考慮して、上記の各樹脂層の通常の範囲で決めることが好ましい。従って、通常は $5.1 \sim 340 \mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは $11 \sim 170 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $15 \sim 150 \mu\text{m}$ の範囲である。

本発明のセパレータの製造方法は特に限定されないが、例えば、第1の樹脂層、第2の樹脂層、第3の樹脂層を、通常の出成、ロール成形法等により予めそれぞれシートとして形成しておき、金属基板の片面又は両面に、第3の樹脂層（存在するとき）、第1の樹脂層、第2の樹脂層で積層して熱プレス加工によって一体化する。熱プレス法の条件も通常の出成条件、加熱温度 $120^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $2.9 \times 10^6 \text{ Pa} \sim 9.8 \times 10^6 \text{ Pa}$ ($30 \text{ kgf/cm}^2 \sim 100 \text{ kgf/cm}^2$) 程度にて行なえばよい。

また、特に第2、第3の樹脂層に関しては、多量の導電性充填剤が含まれて、自己保持性のシートの形成が困難である場合もあるので、そのときは、予め適当な転写基材上にフィルムを形成し、これを熱転写することで積層することができる。転写基材にフィルムを形成する方法としては、例えば樹脂および導電性充填剤を適当な溶媒に溶解した溶液を、転写基材上に塗布し、乾燥する方法が挙げられる。

燃料電池では、セパレータと電極との間で燃料ガス、酸化ガス等のガス流路が形成される必要があり、セパレータ表面にはガス流路となるための多数の突起部および溝部が設けられている必要がある。突起部および溝部を形成するには、金属基板に樹脂導電層を設けた積層体を形成した後、プレス加工により突起部および溝部を形成して、所定の形状のセパレータとする方法が生産性等の点から好ましい。

このとき、プレス加工の際に条件によっては、樹脂層に切れやクラックが発生する場合がある。そこで、これを防止するために樹脂導電層の表面に、保護フィルムを被覆してからプレス加工することも好ましい方法である。

この保護フィルムとしては、フィルムの引張り破断伸び（JIS K7127に準じて測定）が縦横方向共に 150% 以上であることが好ましく、引張り破断伸びが 150% 未満では、保護フィルムとしての伸びが少ないので、より深いガス流路をプレス形成しようとする、導電性充填剤を混合した樹脂層に切れやク

ラックが発生し易い傾向にある。

また、保護フィルムの厚みは5～100 μ mの範囲が良く、厚みが5 μ m未満ではフィルムが薄くなり過ぎ取り扱いにくく、また強度が不足しプレス成形時に破断し、保護フィルムとしての機能を発現し難い傾向がある。また、厚みが100 μ mを越えると保護フィルムの厚みが厚過ぎて、ガス流路を形成するための多数の突起部と溝部との間隔を狭くしたり、深いガス流路を形成し難い傾向がある。

保護フィルムの材料としては、熱可塑性樹脂、ゴムおよび熱可塑性エラストマー等を使用することができる。具体的には、熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリウレタン、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリアミドイミド等からなる少なくとも1種類以上の熱可塑性樹脂が挙げられる。

また、ゴムとしては天然ゴム、イソプレングム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、エチレン-プロピレングム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、ブタジエンゴム、クロロプレングム、ニトリルゴム、アクリルゴム、エビクロロヒドリンゴム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ゴム、シリコーンゴム、フルオロシリコーンゴム、フッ素ゴム、ポリサルファイド、ウレタンゴム等からなる少なくとも1種類以上のゴムが挙げられる。

熱可塑性エラストマーとしては、スチレン系、オレフィン系、塩化ビニル系、ウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系、フッ素系、共役ブタジエン系、シリコーン系等からなる少なくとも1種類以上の熱可塑性エラストマーが挙げられる。これらのなかでは、比較的安価で、破断伸び比率の大きいポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレンを含むゴム、熱可塑性エラストマーが好適に使用できる。

ここで、保護フィルムの被覆方法は特に限定されないが、熱融着法や粘着剤を使用する方法などがある。なお、上記保護フィルムはプレス加工によってガス流路を形成するための多数の突起部、溝部等を形成した後、剥離する必要があるが、保護フィルムと、導電性樹脂層を被覆した金属基板との接着強度は、熱融着法の場合は温度、粘着剤法であれば粘着時の圧力を調整し、剥離するための適度な接着強度が得られるように適宜決めれば良い。

また、プレス加工の後に、アニーリング処理することも好ましい。アニーリング処理は、樹脂導電層中の微細なクラックまたは歪み等を消滅させるものであり、樹脂導電層に混合される樹脂が軟化する程度以上に加熱する。アニーリング処理は、保護フィルムを用いないでプレス加工した後に行ってもよいし、また保護フィルムを用いてプレス加工し、保護膜を剥離した後などにアニーリング処理することも好ましい。特に、保護フィルムを用いたプレス加工とアニーリング処理を併用することが最も好ましい。これにより、欠陥部の出現を抑え、長期間の使用によっても抵抗値の上昇や金属基板からの金属成分の溶出を防ぐことができる。

アニーリング処理温度は、混合される樹脂の種類によって温度が異なり、その樹脂の融点または軟化点以上の温度で、熱処理することが好ましい。

樹脂導電層の樹脂がフッ素樹脂、フッ素ゴムの場合のアニーリング温度は150～300℃の範囲で、1～20分が好ましい。特にフッ素樹脂として、PVD FやTHVを使用する場合は150～200℃の範囲で、5～10分が好ましい。また、ポリオレフィン樹脂及びポリオレフィンエラストマーの場合は110～200℃の範囲が、1～20分が好ましい。特にプロピレンを含むポリオレフィンエラストマーを使用する場合は、180～200℃の範囲で5～10分が好ましい。

実施例

以下、実施例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

<体積抵抗値の測定>

導電性フィルムの体積抵抗値は、JIS K 7194に準じて、以下の測定方法で行った。

1. 測定装置

L o r e s t a H P (三菱化学(株)製)

2. 測定方式

四端子四探針法(ASPタイププローブ)

3. 測定印可電流

100mA

<面積抵抗の測定>

面積抵抗の評価は以下のように行った。

1. 測定装置

抵抗計：YMR-3型（（株）山崎精機研究所社製）

負荷装置：YSR-8型（（株）山崎精機研究所社製）

電極：真鍮製平板2枚（面積1平方インチ、鏡面仕上げ）

2. 測定条件

方法：4端子法

印加電流：10mA（交流、287Hz）

開放端子電圧：20mVピーク以下

見かけの面圧： $0.90 \times 10^5 \text{ Pa}$

$1.8 \times 10^5 \text{ Pa}$

$4.5 \times 10^5 \text{ Pa}$

$9.0 \times 10^5 \text{ Pa}$

$1.8 \times 10^5 \text{ Pa}$

カーボンペーパー：東レ社製TGP-H-090（厚み0.28mm）

3. 測定方法

図4に示した測定装置により、セパレータ23を、カーボンペーパー22を介して両側から真鍮製電極21で挟み、所定の荷重を加えながら、4端子法にて所定の電流印加時の電圧を測定して接触抵抗を求めた。

<実施例1>

フッ素樹脂（「住友スリーエム（株）」製 THV415G 比重2.88体積%と導電剤としてカーボンブラック（「ライオン（株）」製 ケッチェンブラック EC600JD 比重1.5）12体積%を2軸押出機にて混合した。

上記混合物を押出成形（成形温度240℃）にて厚さ50μmの導電性フッ素樹脂シートを作成した。この導電性フッ素樹脂の体積抵抗値は、 $0.8 \Omega \text{ cm}$ であった。

金属基板はSUS304（厚み0.3mm）の表面にニッケルのメッキ層0.8μmを形成したものを金属板として使用し、プライマーとしてシランカップリング剤（「GE東芝シリコン（株）」製 TSL8331）0.3%エタノール溶液を#10バーコーターでメッキ層を形成したSUS304の両面に塗布後、100℃で10分間乾燥し、導電性フッ素樹脂シート/SUS304/導電性フ

フッ素樹脂シートの順に載置し、熱プレス加工法にて積層一体化し、金属基板の両面に第1の樹脂層を形成した。

熱プレス条件は温度200℃、10分、圧力 $3.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ (36 kgf/cm^2)にて行った。

一方、第2の樹脂層形成用として、MEK（メチルエチルケトン）に固形分として10重量%になるように、フッ素樹脂（「住友スリーエム（株）」製 THV 220G 比重2）と微細な炭素繊維（「昭和電工（株）」製 気相法炭素繊維＜VGCF＞ 比重2）体積比30/70で混合し塗料を作製した。

上記塗料を基材フィルム（ポリエチレンテレフタレート、三菱化学ポリエステル例製：厚み $25 \mu\text{m}$ ）上にバーコータ（「松尾産業製」#24番）で塗布し、80℃で溶媒を乾燥して転写層の厚さが $10 \mu\text{m}$ の転写シートを得た。得られた転写シートを2枚用いて、その樹脂面を金属基板両面の第1の樹脂層に重ね合わせ、温度200℃、10分、圧力 $3.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ (36 kgf/cm^2)にて熱プレスした後、転写基材をはがして第2の樹脂層を形成した。尚、第2樹脂層の体積抵抗値を別途測定したところ、 $0.35 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

得られた複合板1の総厚みは 0.42 mm であった。

<実施例2>

実施例1と同じ方法で得た、フッ素樹脂シート（第1の樹脂層 厚み $50 \mu\text{m}$ ）と、転写シート（転写層厚み $10 \mu\text{m}$ ）2枚を、転写基材（PETシート）が外側になるように、転写シート/フッ素樹脂シート/転写シートの順に載置し、温度200℃、10分、圧力 $3.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ (36 kgf/cm^2)にて熱プレスした後、転写基材2枚をはがして第1の樹脂層の両側に第2及び第3の樹脂層を形成した。得られたシートの総厚みは $17.0 \mu\text{m}$ であった。

上記方法で得られた導電性シート2枚と実施例1と同様にSUS304（厚み 0.3 mm ）の表面にニッケルのメッキ層 $0.8 \mu\text{m}$ を形成したものを金属板として使用し、導電シート/SUS304板/導電シートの順に載置し、温度200℃、10分、圧力 $3.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ (36 kgf/cm^2)にて熱プレスして、積層一体化し、金属基板の両面に外側から第2の樹脂層/第1の樹脂層/第3の樹脂層を形成した。

得られた複合板2の総厚みは 0.44 mm であった。

<実施例3>

ポリオレフィン系エラストマー（「出光興産（株）」製 T310E 比重0.88）85体積%と導電剤としてカーボンブラック（「ライオン（株）」製 ケッチェンブラックEC600JD 比重1.5）15体積%を2軸押出機にて混合した。

上記混合物を押出成形（成形温度260℃）にて厚さ50μmの導電性ポリオレフィン樹脂シートを作成した。この導電性ポリオレフィン樹脂の体積抵抗値は、0.5Ωcmであった。

一方、第2の樹脂層形成用として、シクロヘキサンに固形分として10重量%になるように、スチレン系エラストマー（「旭化成（株）」製 タフテックH1041 比重0.91）と微細な炭素繊維（「昭和電工（株）」製 気相法炭素繊維<VGCF> 比重2）体積比30/70で混合し塗料を作製した。

上記塗料を基材フィルム（ポリエチレンテレフタレート、三菱化学ポリエステル（株）製：厚み25μm）上にバーコータ（「松尾産業製」#24番）で塗布し、80℃で溶媒を乾燥して転写層の厚さが10μmの転写シートを得た。

ポリオレフィン樹脂シート（第1の樹脂層 厚み50μm）と、スチレン系エラストマー転写シート（転写層厚み10μm）2枚を、転写基材（PETシート）が外側になるように、転写シート/ポリオレフィン樹脂シート/転写シートの順に載置し、温度200℃、10分、圧力 $3.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ （36kgf/cm²）にて熱プレスした後、転写基材2枚をはがして第1の樹脂層の両側に第2及び第3の樹脂層を形成した。得られたシートの総厚みは70μmであった。

上記方法で得られた導電性シート2枚と実施例2と同様にSUS304（厚み0.3mm）の表面にニッケルのメッキ層0.8μmを形成したものを金属板として使用し、導電シート/SUS304板/導電シートの順に載置し、温度200℃、10分、圧力 $3.5 \times 10^6 \text{ Pa}$ （36kgf/cm²）にて熱プレスして、積層一体化し、金属基板の両面に外側から第2の樹脂層/第1の樹脂層/第3の樹脂層を形成した。

得られた複合板3の総厚みは0.44mmであった。

<実施例4>

アルミナ質研磨材（サクラダムR#150 日本カーリット（株）製）を用い、

ジェットスクラブ研磨機にて、SUS304の表面を粗面化（中心線平均粗さ $R_a = 0.3 \mu m$ ）し、その上に $0.8 \mu m$ のニッケルメッキ層を形成した金属板を使用した以外は、実施例2と同様の方法で複合板4を作成した。

<実施例1～4の面積抵抗測定>

実施例1～4で得られた複合板1～4の面積抵抗値の測定結果を図5のグラフ中に示した。比較のために東海カーボン社製樹脂含浸黒鉛G347Bも評価した。

図5のグラフに示す通り、第1、第2、第3の樹脂層が積層されている複合板2～4は面積抵抗値が格段に小さく、樹脂含浸黒鉛とほぼ同等の面積抵抗値であった。

<実施例5>

実施例4で形成した複合板4の片側表面に保護膜（「積水化学工業(株) ポリエチレンフィルム#6312B 厚み $50 \mu m$ 」）を載置し、ハンドローラーにて保護膜を付設した。更に、他方の表面にも同様に保護膜を付設し、複合板41を作成した。

また、使用した保護膜をJIS K7127に準じて引張り破断伸びを測定した結果、フィルムの製膜方向（MD方向）で550%、直角方向（TD方向）で600%であった。

<プレス加工の結果>

上記方法で得られた複合板41と保護膜の無い複合板4を、プレス後のガス流路の形状が波形で、ガス流路のピッチが3mm、波形の凸部と凹部の高低差は0.5mmに成形できる金型を使用して、プレス成型機（(株) アマダ製 「トルクバックプレス」 プレス速度45spm）にて室温で成形テストを行った。プレス後の複合板4はそのまま、複合板41は保護膜を剥離した後、波形形状の凸部を顕微鏡（(株) キーエンス製 「デジタルHDマイクロスコープVH-7000」）にて観察した。その結果、保護膜を使用していない複合板4では、樹脂導電層に切れ、クラックが発生する場合があったが、保護膜が付設された複合板41では、クラック等の発生は全く無かった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、集電性能と成形性、強度および耐食性の両方を満足する燃料

電池、特に固体高分子電解質型燃料電池用のセパレータを提供することができる。従って、長時間の運転が可能な燃料電池用としての利用性が大きい。

請求の範囲

1. 金属基板の少なくとも片面に、樹脂と導電性充填剤を混合した樹脂導電層を設けた燃料電池用セパレータであって、

前記樹脂導電層が、

(a) 体積抵抗値が $1.0 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の第1の樹脂層と、

(b) 樹脂導電層の表面を構成し且つ体積抵抗値が前記第1の樹脂層よりも小さい第2の樹脂層および前記金属基板との界面に設けられ且つ体積抵抗値が前記第1の樹脂層よりも小さい第3の樹脂層のうち少なくとも一つの樹脂層とを有することを特徴とする燃料電池用セパレータ。

2. 前記第2の樹脂層および第3の樹脂層は、それぞれ樹脂層中の導電性充填剤の体積含有率が、前記第1の樹脂層中の導電性充填剤の体積含有率より大きいことを特徴とする請求項1記載の燃料電池用セパレータ。

3. 前記第2の樹脂層および第3の樹脂層は、それぞれ体積抵抗値が $0.5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることを特徴とする請求項1または2記載の燃料電池用セパレータ。

4. 前記第1の樹脂層は、導電性充填剤を5～40体積%含有し、前記第2の樹脂層および第3の樹脂層は、それぞれ導電性充填剤を20～90体積%含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

5. 前記第1の樹脂層は、導電性充填剤を8～15体積%含有することを特徴とする請求項4記載の燃料電池用セパレータ。

6. 前記金属基板の材料がステンレス鋼、チタン、アルミニウム、銅、ニッケルおよび鋼からなる群より選ばれることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

7. 前記金属基板は、表面にニッケル、スズ、銅、チタン、金、白金、銀およびパラジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属からなるめっき層を有することを特徴とする請求項6記載の燃料電池用セパレータ。

8. 前記金属基板は、表面が粗面化されていることを特徴とする請求項6記載の燃料電池用セパレータ。

9. 前記導電性充填剤が、炭素系材料、金属炭化物、金属酸化物、金属窒化物および金属からなる群より選ばれることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

10. 前記導電性充填剤が、カーボンブラックおよび微細な炭素繊維からなる群より選ばれることを特徴とする請求項9記載の燃料電池用セパレータ。

11. 前記第2の樹脂層および第3の樹脂層のそれぞれの樹脂層に含まれる導電性充填剤は、前記の微細な炭素繊維を含むことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

12. 前記の微細な炭素繊維は、繊維径が $0.001 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であり繊維長が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項11記載の燃料電池用セパレータ。

13. 前記第1の樹脂層に含まれる導電性充填剤は、カーボンブラックを含むことを特徴とする請求項9記載の燃料電池用セパレータ。

14. 前記樹脂がフッ素樹脂、フッ素ゴム、ポリオレフィン樹脂およびポリオレフィンエラストマーからなる群より選ばれることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の燃料電池セパレータ。

15. 前記第1の樹脂層は厚さが $5 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲であり、前記第2の樹

脂層および第3の樹脂層は、それぞれの厚さが0.1～20 μ mの範囲であることを特徴とする請求項1～14のいずれかに項記載の燃料電池用セパレータ。

16. 前記樹脂導電層が、前記第1の樹脂層および前記第2の樹脂層を有することを特徴とする請求項1～15のいずれかに記載の燃料電池用セパレータ。

17. 前記樹脂導電層が、前記第1の樹脂層および前記第3の樹脂層を有することを特徴とする請求項1～15記載の燃料電池用セパレータ。

18. 前記樹脂導電層が、前記第1の樹脂層、第2の樹脂層および前記第3の樹脂層を有することを特徴とする請求項1～15記載の燃料電池用セパレータ。

19. 請求項1～18のいずれかに記載の燃料電池用セパレータを製造する方法であって、

金属基板の少なくとも片面に、樹脂と導電性充填剤を混合した樹脂導電層を積層する工程と、

樹脂導電層を積層した基板をプレス加工によりガス流路となる突起部および溝部を形成する工程と

を有する燃料電池用セパレータの製造方法。

20. プレス加工により突起部および溝部を形成する工程の後に、加熱アニール工程を有する請求項19記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

21. 請求項1～18のいずれかに記載の燃料電池用セパレータを製造する方法であって、

金属基板の少なくとも片面に、樹脂と導電性充填剤を混合した樹脂導電層を積層する工程と、

前記樹脂導電層が積層された金属基板の最表面を保護フィルムで被覆する工程と、

保護フィルムで被覆された基板をプレス加工によりガス流路となる突起部および溝部を形成する工程と、

突起部および溝部が形成された基板から保護フィルムを剥離する工程とを有する燃料電池用セパレータの製造方法。

22. プレス加工により突起部および溝部を形成する工程の後に、加熱アニール工程を有する請求項21記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

23. 突起部および溝部が形成された基板から保護フィルムを剥離する工程の後に、加熱アニール工程を有する請求項22記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

24. 前記保護フィルムの引張破断伸びが縦横方向共に150%以上であることを特徴とする請求項21～23のいずれかに記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

25. 前記保護フィルムの厚みが5～100 μ mであることを特徴とする請求項21～24のいずれかに記載の燃料電池用セパレータの製造方法。

Fig. 1

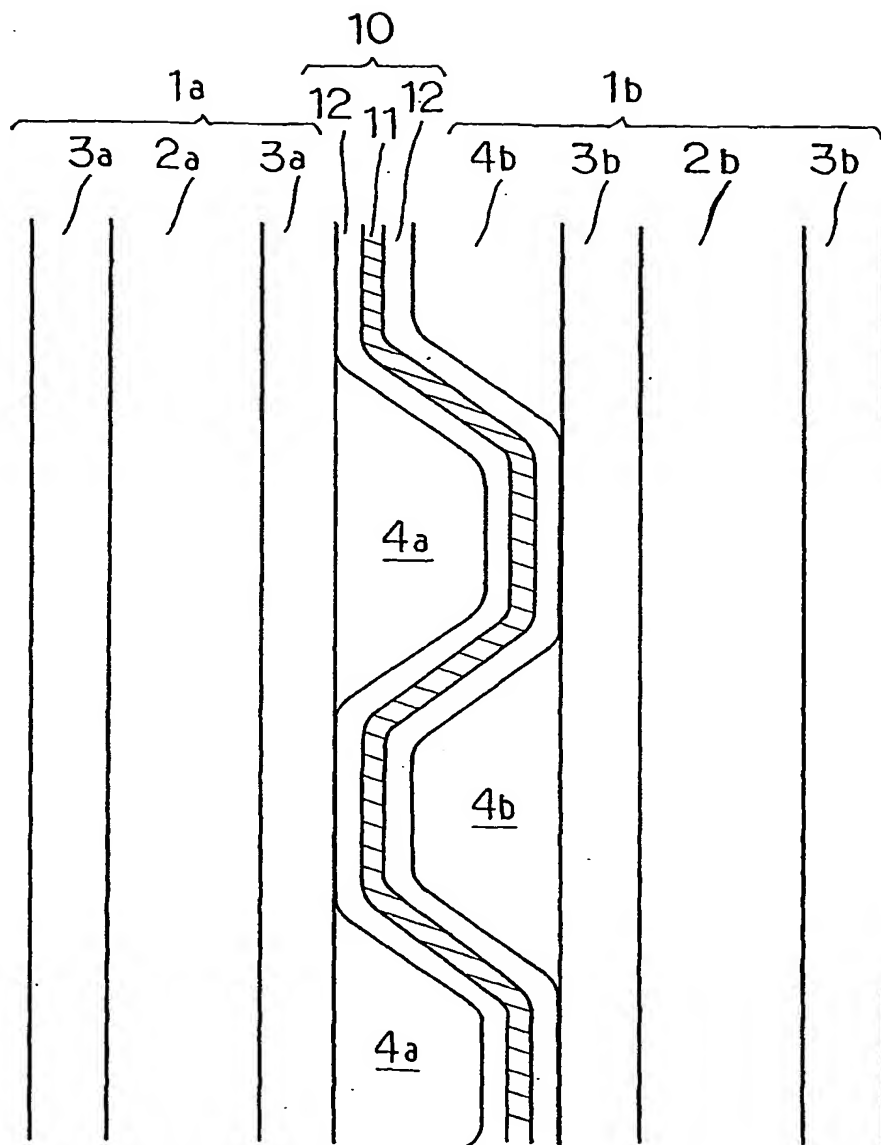


Fig. 2

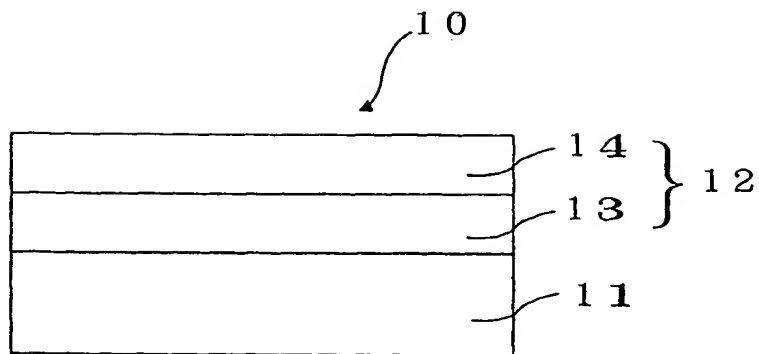


Fig. 3

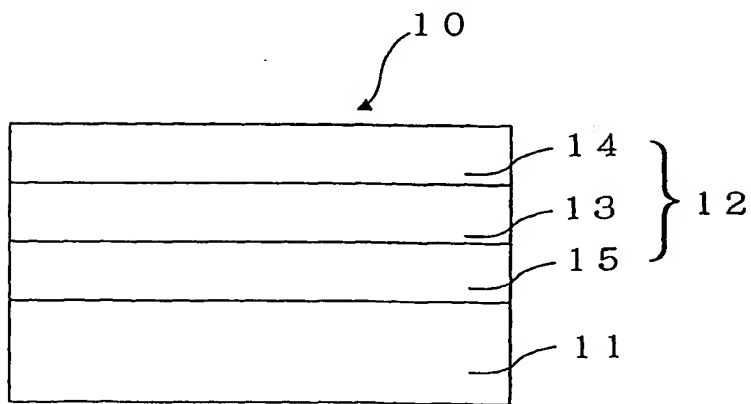


Fig. 4

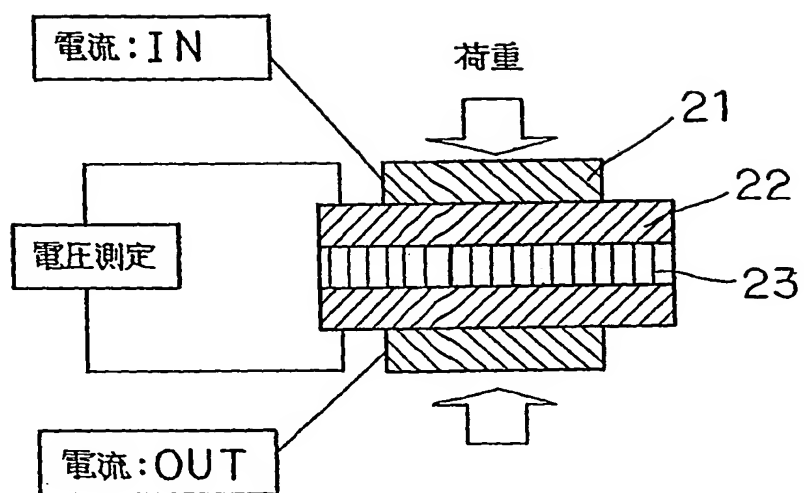
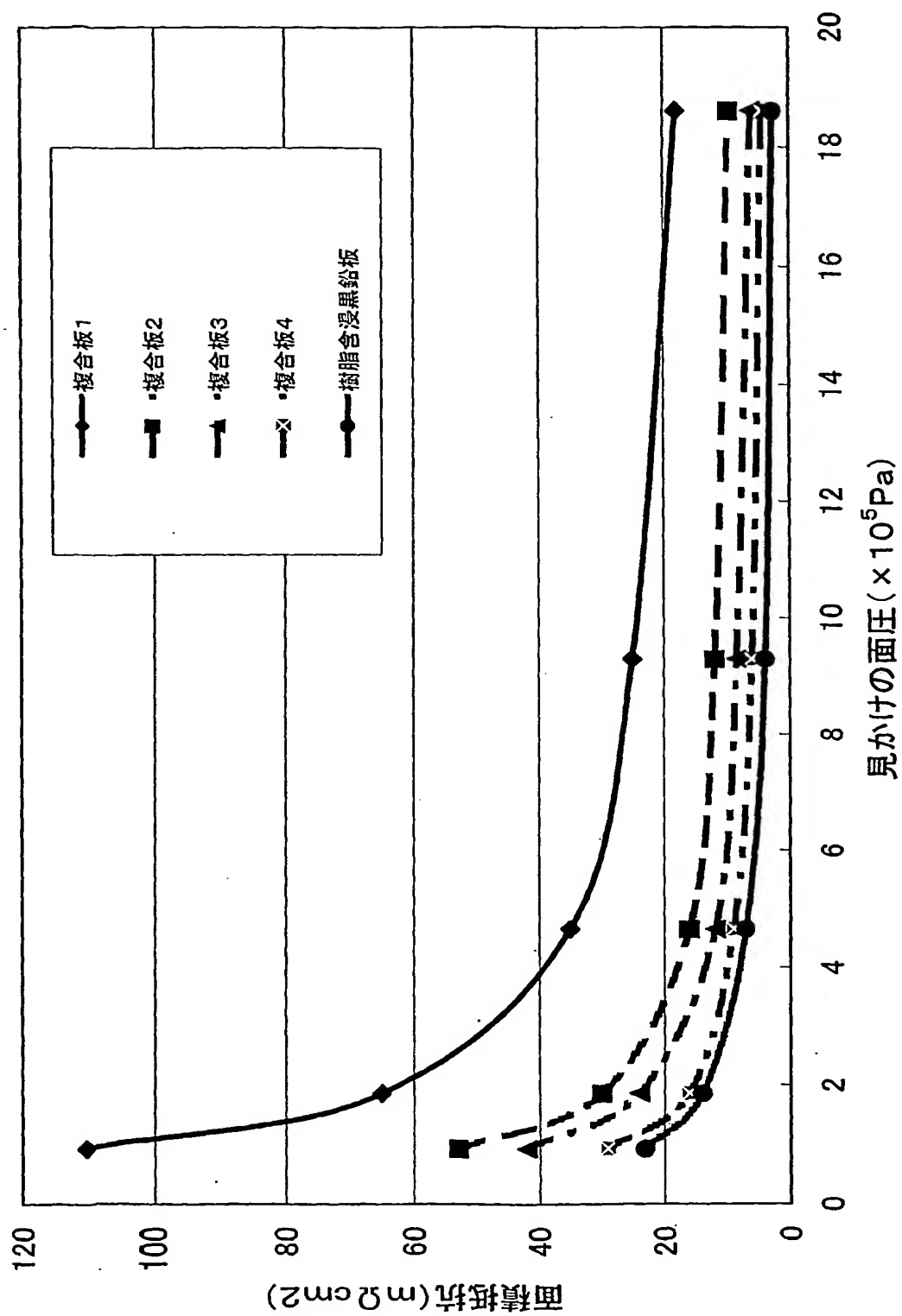


Fig. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/11577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M8/O2

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M8/O2

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shiran Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-63914 A (Toyota Motor Corp.), 28 February, 2002 (28.02.02), (Family: none)	1-25
A	JP 2003-142119 A (Honda Motor Co., Ltd.), 16 May, 2003 (16.05.03), (Family: none)	1-25
E,X	JP 2003-297383 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 17 October, 2003 (17.10.03), Full text (Family: none)	1-25
E,A	JP 2003-288909 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 10 October, 2003 (10.10.03), (Family: none)	1-25

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 12 December, 2003 (12.12.03) Date of mailing of the international search report 24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11577

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2003-331859 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 21 November, 2003 (21.11.03), (Family: none)	1-25

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/11577

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

I n t . C l ⁷ H 0 1 M 8 / 0 2

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

I n t . C l ⁷ H 0 1 M 8 / 0 2

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-63914 A (トヨタ自動車株式会社) 2002.02.28 (ファミリーなし)	1-25
A	JP 2003-142119 A (本田技研工業株式会社) 2003.05.16 (ファミリーなし)	1-25
EX	JP 2003-297383 A (三菱樹脂株式会社) 2003.10.17, 全文 (ファミリーなし)	1-25

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.12.03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

4X

9275

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E A	JP 2003-288909 A (三菱樹脂株式会社) 2003. 10. 10 (ファミリーなし)	1-25
E A	JP 2003-331859 A (東洋鋼板株式会社) 2003. 11. 21 (ファミリーなし)	1-25